

CATALYST COMPOSITION FOR CERAMIC ELECTROLESS PLATING**Publication number:** JP60195077 (A)**Also published as:****Publication date:** 1985-10-03

JP1030794 (B)

Inventor(s): AKAI YOSHITO; KONAGA NORIYUKI; ZAIRI YASUNORI;
WADA MASATOSHI; MORITSU YUKIKAZU

JP1558441 (C)

Applicant(s): OKUNO CHEM IND CO

US4622069 (A)

Classification:

WO8702029 (A1)

- international: C04B41/88; C04B41/52; C23C18/18; C04B41/88; C04B41/45;
C23C18/18; (IPC1-7): C04B41/88; C04B41/90**- European:** C04B41/52; C23C18/18B**Application number:** JP19840051353 19840316**Priority number(s):** JP19840051353 19840316

Abstract not available for JP 60195077 (A)

Abstract of corresponding document: **US 4622069 (A)**

PCT No. PCT/JP85/00128 Sec. 371 Date Nov. 15, 1985 Sec. 102(e) Date Nov. 15, 1985 PCT Filed Mar. 14, 1985. A composition for forming electroless plating on ceramics which comprises (i) 1 weight part of at least one member selected from the group consisting of organic palladium compounds and organic silver compounds, (ii) 0.1 to 200 weight parts of at least one member selected from the group consisting of organic metal compounds, (iii) 10 to 1000 weight parts of an organic solvent and optionally (iv) 1 to 500 weight parts of at least one member selected from the group consisting of high molecular compounds and particulate inorganic substances.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP) (11) 特許出願公開
 (12) 公開特許公報 (A) 昭60-195077

(5) Int.Cl.
 C 04 B 41/88
 41/90

識別記号 庁内整理番号
 7412-4G
 7412-4G

(3) 公開 昭和60年(1985)10月3日
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

(4) 発明の名称 セラミックスの無電解めつき用触媒組成物

(2) 特願 昭59-51353
 (2) 出願 昭59(1984)3月16日

(7) 発明者 赤井 芳人	和歌山県那賀郡岩出町金屋90-2
(7) 発明者 小永 宣之	大阪市旭区新森1丁目7番 クローバーハイツ森小路3-850
(7) 発明者 在里 康則	交野市大字星田2684の6
(7) 発明者 和田 正敏	岸和田市上松町1198-2
(7) 発明者 森津 幸和	西宮市高木西町14-26
(7) 出願人 奥野製薬工業株式会社	大阪市東区横堀2-58
(7) 代理人 弁理士 三枝 英二	外2名

明細書

〔但し、n及びn'は、1~7の整数を示す〕

発明の名称 セラミックスの無電解めつき用触媒組成物
 で示される有機銀化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種1重量部。

特許請求の範囲

(1) (a) 一般式

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2Pd[(C_{n'}H_{2n'+1})_2NH]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2Pd[(C_{n'}H_{2n'+1})_2N]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2Pd[(C_{n'}H_{2n'+1})_2NH(C_6H_5)]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH]_2 \text{ 及び}$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2Pd(C_6H_5N)_2$$

〔但し、n及びn'は、1~7の整数を示す〕
 で示される有機パラジウム化合物、並びに

(b) 一般式

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M[(C_{n'}H_{2n'+1})_2NH]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M[(C_{n'}H_{2n'+1})_2N]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M[(C_{n'}H_{2n'+1})_2NH(C_6H_5)]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M[(C_6H_5)_2NH]_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M(C_6H_5N)_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2M(C_6H_5)_2,$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)_2Al,$$

$(Cd^{\prime}H_{2n'+1}O)_2Al$ 及び
 $C_6H_5O_3Al(OCd^{\prime}H_{2n'+1})_2$
 〔但し、nは0又は1~18の整数、n'は1~18の整数、d'は、2~4の整数を夫々示す。又、Mは、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を示す。〕

(b) 一般式

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)Ag[(C_{n'}H_{2n'+1})_2NH],$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)Ag[(C_{n'}H_{2n'+1})_2N],$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)Ag[(C_{n'}H_{2n'+1})_2NH(C_6H_5)],$$

$$(C_{n}H_{2n+1}COO)Ag[(C_6H_5)_2NH] \text{ 及び}$$

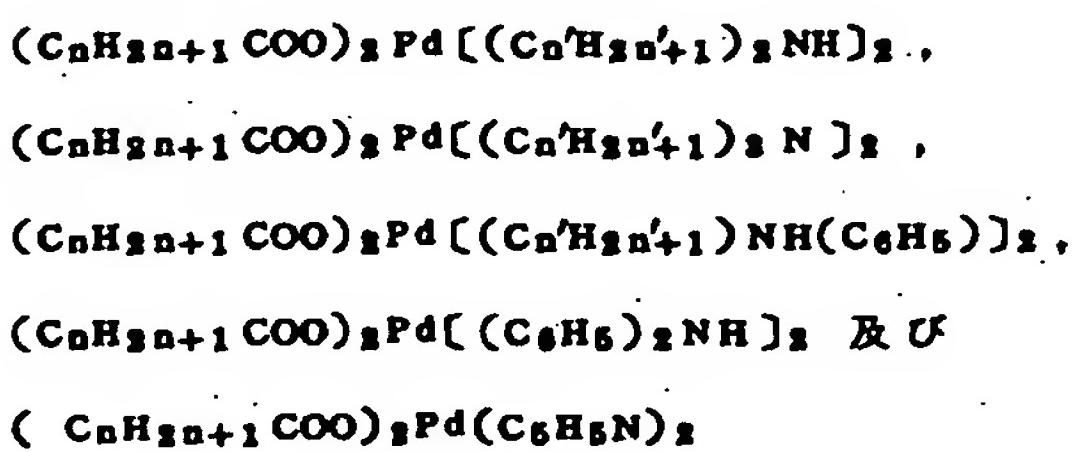
$$(C_{n}H_{2n+1}COO)Ag(C_6H_5N)$$

特開昭60-195077(2)

で示される有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、及び

(II) 有機溶媒10～1000重量部を含むこととを特徴とするセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

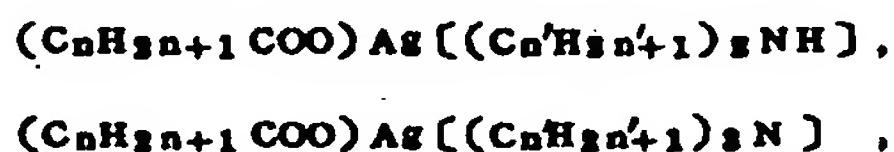
②(I)(a) 一般式



[但し、 n 及び n' は1～7の整数を意味する]

で示される有機パラジウム化合物、並びに

(b) 一般式



々示す。又、Mは、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を示す。]

で示される有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、

(III) 有機溶媒10～1000重量部、及び

(IV) 高分子化合物及び無機粉末の少なくとも1種1～500重量部

を含むことを特徴とするセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

発明の詳細な説明

技術分野

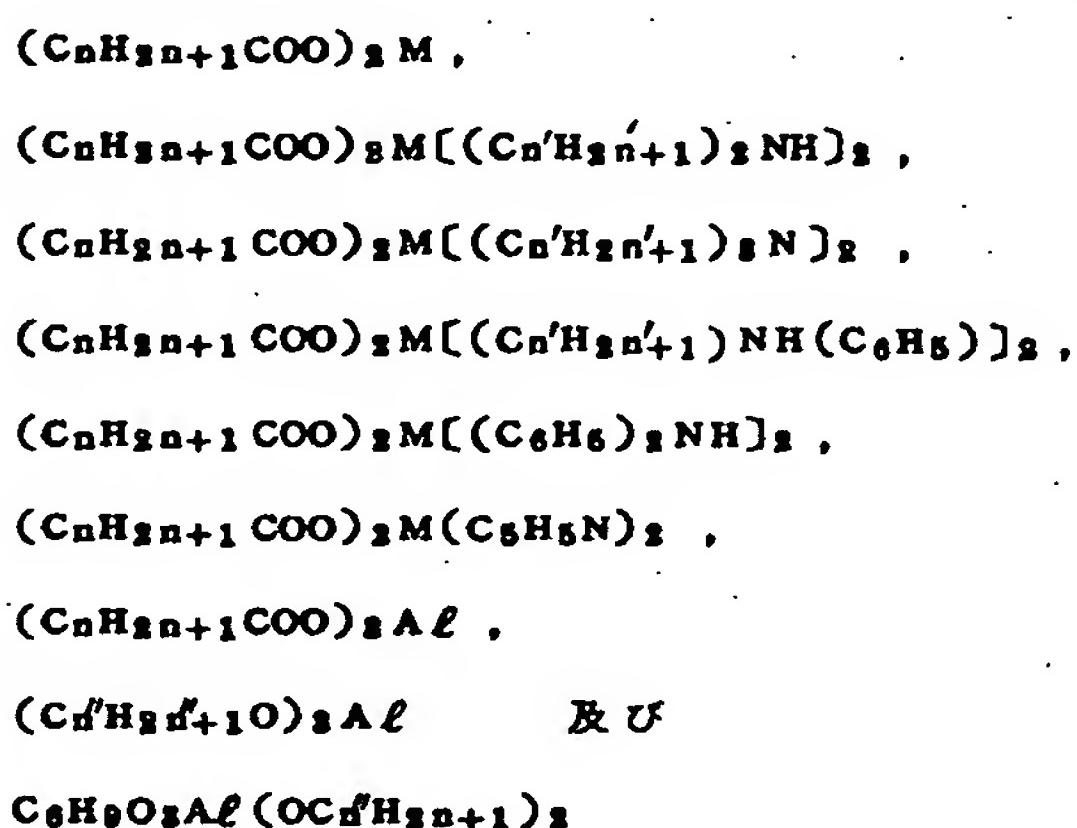
本発明は、無電解めつき用触媒組成物に関し、更に詳しくは無電解めつき処理によりセラミックス基材上に銅又はニッケルからなる金属被膜を形成させるに先立ち、基材上に触媒金属を析出させる為の組成物に関する。

従来技術

(C_nH_{2n+1}COO)Ag[(C_{n'}H_{2n'+1})NH(C₆H₅)],
(C_nH_{2n+1}COO)Ag[(C₆H₅)₂NH] 及び
(C_nH_{2n+1}COO)Ag(C₆H₅N)

[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]
で示される有機銀化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種1重量部。

(II) 一般式



[但し n は、0又は1～18の整数、 n' は、1～18の整数、 m は、2～4の整数を表す]

セラミックス表面に金属導体被膜を形成する技術は、主に電子部品の製造に際し広く採用されている。この様な技術の一つとして無電解めつき法がある。セラミックスは、無電解めつき浴に対する感応性を有していないので、無電解めつきにより金属被膜を形成させるに先立ち、その表面にパラジウム、銀等の触媒金属を予め付与しておく必要がある。触媒金属の付与方法としては、(I)触媒金属を酸性水溶液に溶解させて得た溶液にセラミックス基材を浸漬する方法、(II)有機溶剤に触媒金属化合物を溶解又は分散させた浴液に基材を浸漬するか或いは刷毛塗り、スプレー塗り等の方法により基材上に該液を塗布した後、基材を加熱する方法、(III)有機ビヒクル等に触媒金属化合物を溶解又は分散させた組成物を基材上に印刷した後、加熱する方法等が知られている。しかしながら、公知の触媒金属付与方法には、以下の如き欠点の少なくとも1つが存在しており、その改善が要望さ

れている。

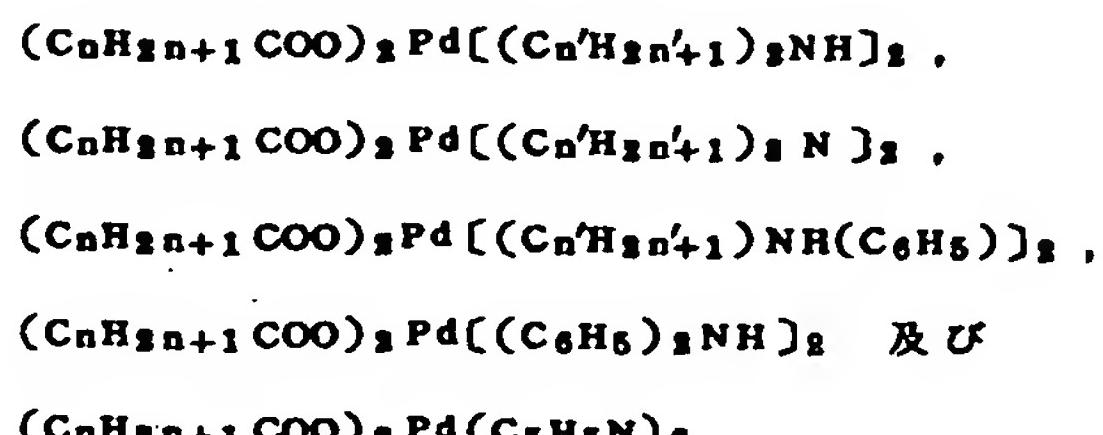
- (a) 高価な触媒金属化合物の含有量を高くしなければならないので、高価となる。
- (b) 触媒金属化合物を含む組成物の貯蔵安定性が低い。
- (c) 触媒金属付与後に形成される無電解めつき金属のセラミックス基材に対する析出性及び密着性が十分満足すべきものであるとは言い難い。
- (d) 対象となるセラミックス材料に大巾な制限がある。
- (e) スクリーン印刷、部分的浸漬等によりセラミックス基材に触媒金属を付与した場合に、金属めつき層の寸法精度が低下する。

発明の構成

本発明者は、無電解金属めつき法における触媒金属付与方法について種々実験及び研究を重ねた結果、特定のパラジウム及び／又は銀の化合物と特定の有機金属化合物とを併用する組成物を使用

する場合には、前記従来技術における問題点が実質的に解消若しくは大巾に軽減されることを見出した。即ち、本発明は、先ず下記の構成を有する発明（以下本願第一発明という）に係る。

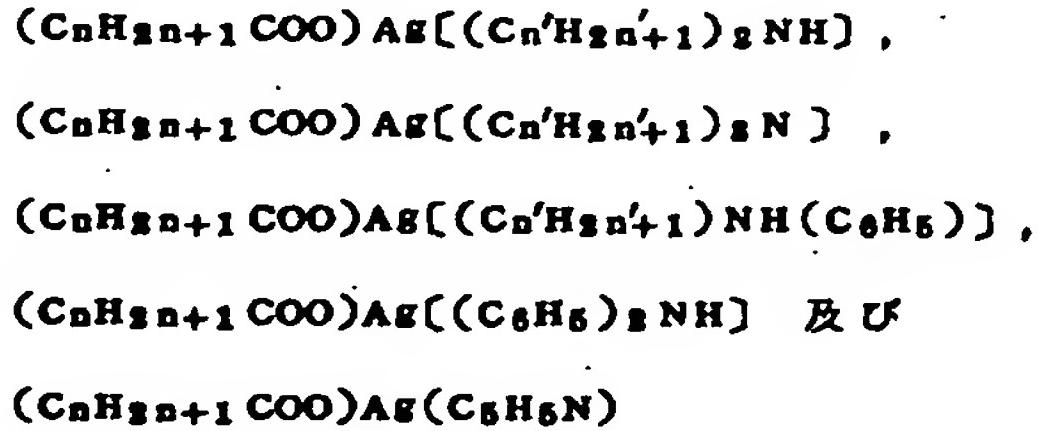
① (I)(a) 一般式



[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]

で示される有機パラジウム化合物、並びに

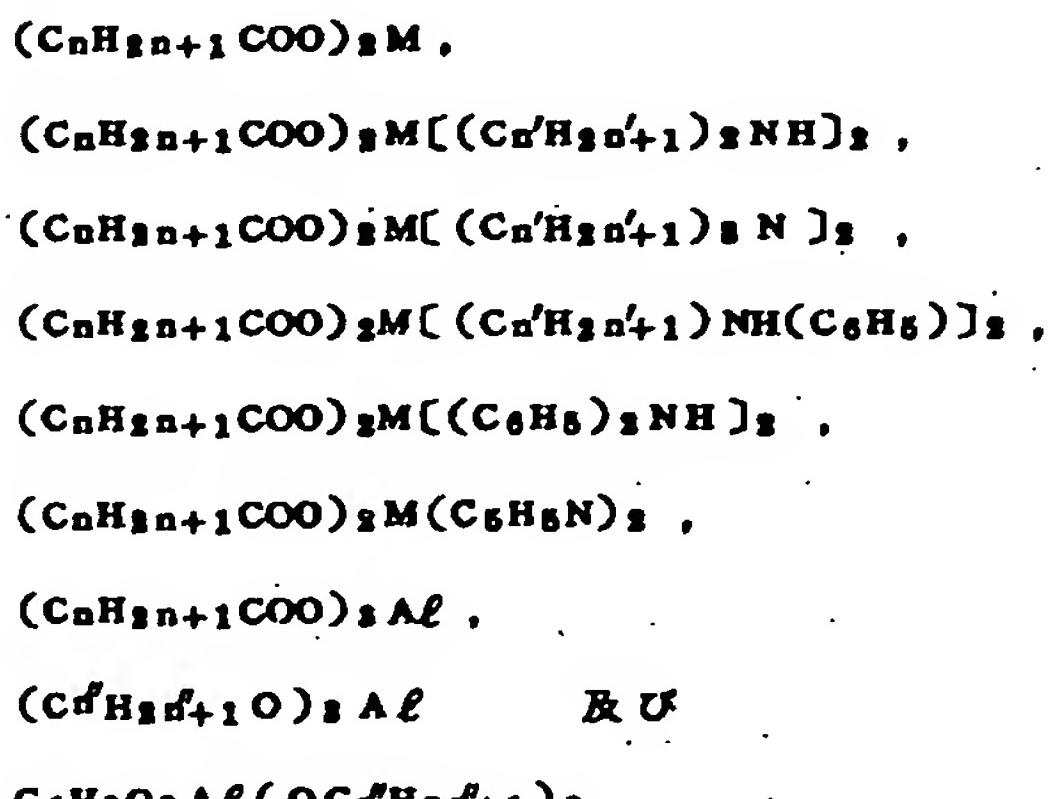
(b) 一般式



[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]

で示される有機銀化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種1重量部、

(II) 一般式



[但し n は、0又は1～18の整数、 n' は、1～18の整数、 z は、2～4の整数を夫々示す。又、Mは、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を示す。]

で示される有機金属化合物からなる群から選

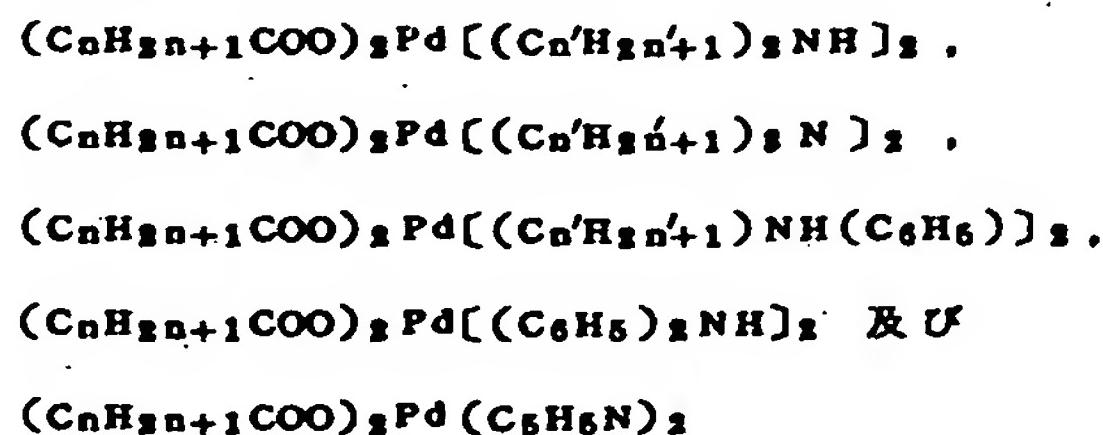
ばれた少なくとも1種0.1～200重量部、及び

(III) 有機溶媒10～1000重量部

を含むセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

更に、本発明者の研究によれば、本願第一発明の組成物に高分子化合物及び／又は無機粉末を配合する場合には、セラミックス基材と金属めつき皮膜との密着性がより一層改善されることが見出された。即ち、本発明は、下記の構成を有する発明（以下本願第二発明という）にも係る。

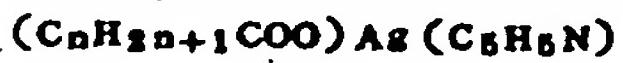
② (I)(a) 一般式



[但し n 及び n' は、 1 ~ 7 の整数を意味する]

で示される有機パラジウム化合物、並びに

(b) 一般式

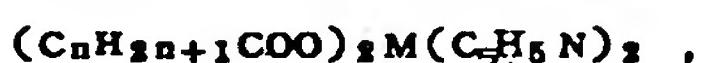


[但し n 及び n' は、 1 ~ 7 の整数を示す]

で示される有機銀化合物

からなる群から選ばれた少なくとも 1 種 1 重量部、

(ii) 一般式



[但し n は、 0 又は 1 ~ 18 の整数、 n' は、 1 ~ 18 の整数、 d' は、 2 ~ 4 の整数を夫々示す。又、 M は、 銅、 ニッケル、 鉄、 アルミニウム、 亜鉛及び錫を示す。]

で示される有機金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種 0.1 ~ 200 重量部、

(iii) 有機溶媒 10 ~ 1000 重量部、及び

(iv) 高分子化合物及び無機粉末の少なくとも 1 種 1 ~ 500 重量部

を含むセラミックスの無電解めつき用触媒組成物。

以下、本発明を構成する各成分等につき詳細に説明する。

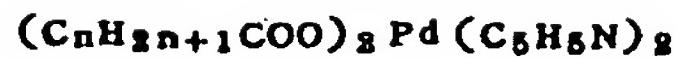
(1) 本発明で使用される有機パラジウム化合物及び有機銀化合物は、脂肪族モノカルボン酸のパラジウム又は銀化合物に脂肪族又は芳香族の 2 級又は 3 級アミン化合物を配位させた化合物である。パラジウム又は銀と化合物を形成する脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸等の炭素数 1 ~ 7 の脂肪族モノカルボン酸が、化合物の有機溶剤への溶解性乃至分散性及び組成物の長期安定性の観点から特に好適である。炭素数 8 以上の脂肪族モノカルボン酸、オキシカルボン酸、ジカルボン酸等のパラジウム化合物及び銀化合物は、有機溶剤への溶解乃至分散性が低く、組成物中の安定性も劣るので、不適当である。又、上記の如き脂肪族モノカルボン酸のパラジウム化合物又は銀化合物に配位させるべき 2 級又は 3 級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジノルマルプロピルアミ

ン、ジイソブロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ビリジン、フェニルエチルアミン、フェニルジプロピルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。1 級アミン化合物を配位させた脂肪族モノカルボン酸のパラジウム又は銀化合物は、溶解性乃至分散性並びに安定性が低く、炭素数 2 未満の低級アミンを配位させたパラジウム又は銀の化合物は、その合成が容易ではなく、又炭素数の大きい高級アミンは溶解性乃至分散性が低いので、夫々不適当である。

有機パラジウム化合物及び有機銀化合物の一般式及び具体例を示せば、以下の通りである。

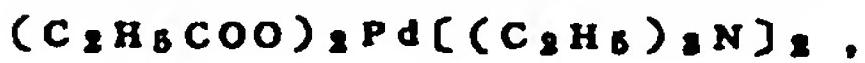
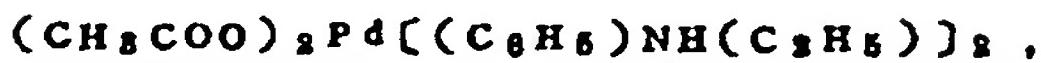
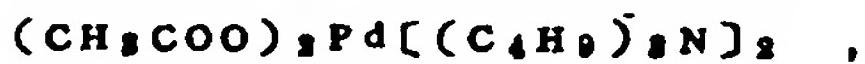
(a) 一般式で示される有機パラジウム化合物：





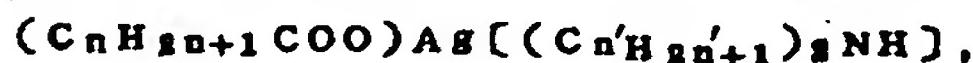
[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]。

有機パラジウム化合物としては、



等が好ましい化合物として具体的に例示される。

(b) 一般式で示される有機銀化合物；



[但し n 及び n' は、1～7の整数を示す]。

有機銀化合物としては、



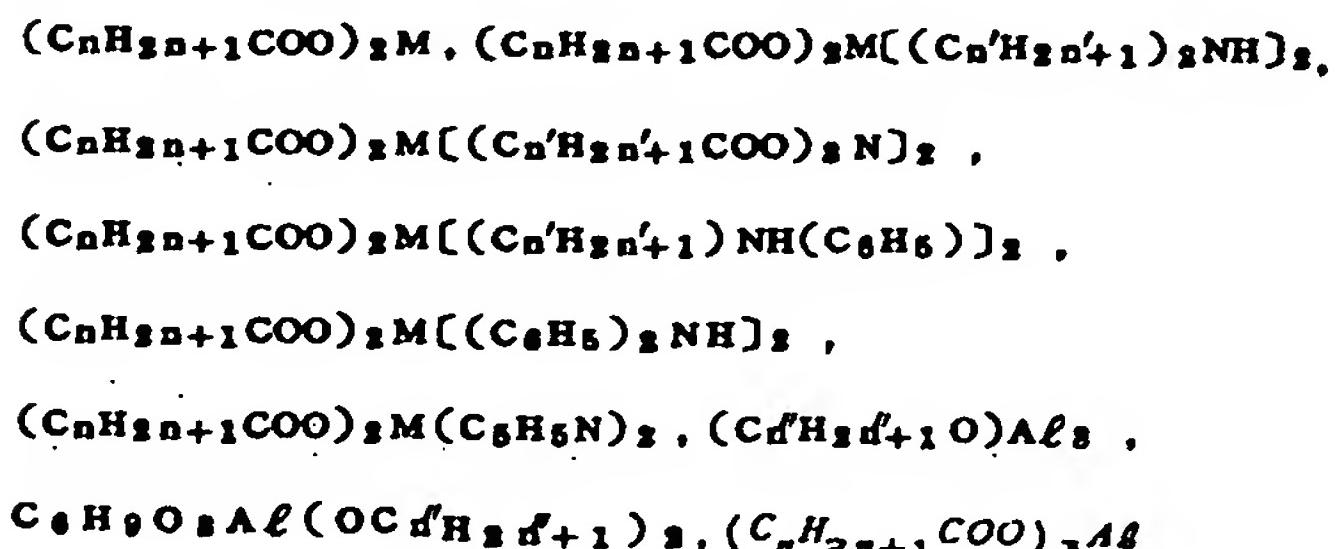
$(C_7H_{15}COO)Ag[(C_6H_5)_2NH]$ 等が好ましい化合物として具体的に例示される。

(2) 本発明において上記有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物と併用される銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫の有機金属化合物としては、脂肪族モノカルボン酸の金属塩及び該金属塩に2級又は8級アミン化合物を配位させた化合物並びにアルミニウムのアルコラート及びキレート化合物が好適である。銅等の金属と塩を形

成すべき脂肪族モノカルボン酸としては、一般式 $C_{n}H_{2n+1}COOH$ ($n = 0 \sim 18$) で示されるものが
あり、塩としてはギ酸ニッケル、ギ酸銅、酢酸ニッケル、酢酸銅、酢酸亜鉛、酢酸鉄、酢酸錫、酢酸アルミニウム、プロピオン酸銅、プロピオン酸ニッケル、プロピオン酸鐵、プロピオン酸アルミニウム、プロピオン酸亜鉛、プロピオン酸錫、酪酸銅、酪酸ニッケル、酪酸鉄、酪酸アルミニウム、酪酸亜鉛、酪酸錫、吉草酸銅、吉草酸ニッケル、吉草酸鉄、吉草酸アルミニウム、吉草酸亜鉛、吉草酸錫、カプロン酸銅、カプロン酸ニッケル、カプロン酸鐵、カプロン酸アルミニウム、カプロン酸亜鉛、カプロン酸錫、カブリル酸銅、カブリル酸ニッケル、カブリル酸鉄、カブリル酸アルミニウム、カブリル酸亜鉛、カブリル酸錫、パルミチン酸銅、パルミチン酸ニッケル、パルミチン酸鉄、パルミチン酸アルミニウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸錫、ステアリン酸銅、ステアリン酸

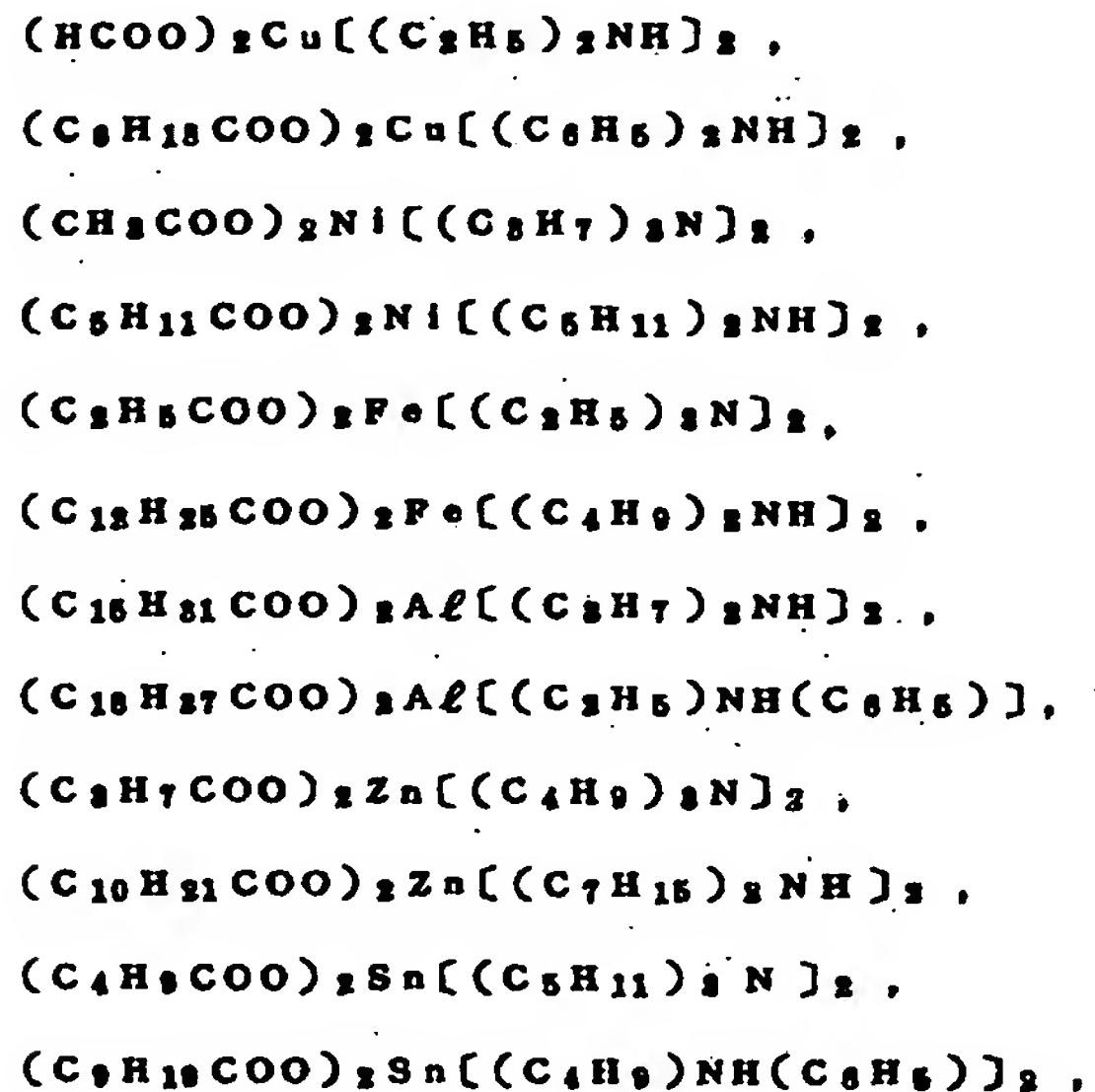
ニッケル、ステアリン酸鉄、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸錫等が例示される。又、これ等の脂肪族モノカルボン酸の金属塩に配位さるべき2級又は8級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ビリジン、フェニルエチルアミン、フェニルジプロピルアミン、ジフェニルアミン等が例示される。

銅等の金属の有機化合物を一般式で示せば、以下の通りである：



[但し α は、0又は1~18の整数、 n' は、1~18の整数、 β は、2~4の整数を表す。又、Mは、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫を意味する。]

上記一般式で示される有機金属化合物の具体例としては、以下の如きものが挙げられる：



好ましい有機溶媒としては、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、エピクロロヒドリン、モノクロルベンゼン等の含塩素溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ローブタノール、ローヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；ポリエチレングリコール等の高分子アルコール類；アセトニトリル等のニトリル類；トリエチルアミン、イソプロピルアミン、アニリン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-ローブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；イソプロピルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセ

$(\text{C}_8\text{H}_7\text{COO})_2\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ 、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムブチレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等。

これ等金属の有機化合物は、前記有機銀化合物及び／又は有機パラジウム化合物1重量部に対し、0.1~200重量部程度の割合で使用される。0.1重量部未満では、2種の有機金属化合物の併用による効果が十分に発現されないので対し、200重量部を上回る場合には、経済的に不利となるのみならず、無電解めつき被膜のセラミックス基材に対する密着力を低下させる。

(3) 本発明で使用する有機溶媒は、前記有機銀及びパラジウム化合物並びに銅等の有機化合物を良好に溶解若しくは分散させ得る限り、特に限定されず、印刷インキ、塗料、各種ペースト等において通常使用されている各種のものが使用される。

テート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル類；~~※※※※※※※※※※~~等の高分子系~~※※※※~~等の類~~※~~バインオイル、ターピネオール、バルサムオイル等の天然物等が例示される。

これ等の溶剤の使用量は、特に限定されないが、前記有機銀化合物及び／又は有機パラジウム化合物1重量部に対し、10~1000重量部とすることが好ましい。

(4) 本願第二発明の組成物には、更に高分子化合物及び／又は無機粉末を加える。

高分子化合物は、スクリーン印刷等によりセラミックス基材上に特定のパターンで触媒金属を付与する為には必須の成分である。高分子化合物としては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアクリレート類；エチルセルロース、ブチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース等のセルロース類；ポリブタジエン、ポリスチロール、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢

酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合樹脂等の熱可塑性樹脂等が例示される。

組成物中に無機粉末を加える場合には、組成物を塗布したセラミックス基材を焼成することにより、基材上に無機粉末が融着して基材表面に凹凸部分が無数に形成され、次いで、この凹凸部分に形成された触媒金属を介して無電解めつき層が形成されるので、物理的なアンカー効果によつてめつき金属の基材に対する密着力がより一層改善される。無機粉末としては、例えば、 SiO_2 , PbO , B_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , BaO , MgO , BeO , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Na_2O , Li_2O 等の金属酸化物; PbF_2 , SnF_2 , CaF_2 等の金属氟化物; その他タルク、コーティライト、カオリン、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、窒化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸鉛等が例示され

る。これ等は、単独又は2種以上の混合物として使用され、又例えばガラスエナメル組成物の形態で使用しても良い。無機粉末の粒度は、1~10μm程度とすることが好ましい。

高分子化合物及び/又は無機粉末の使用量は、前記有機銀化合物及び/又は有機パラジウム化合物1重量部に対し、1~500重量部とすることが好ましい。

本発明触媒組成物は、(I)有機パラジウム化合物及び/又は有機銀化合物、(II)銅等の有機化合物、及び(I)有機溶媒(本願第一発明の場合)を、或いは更に(I)高分子化合物及び/又は無機化合物を加えて(本願第二発明の場合)、搅拌混合し、有機溶媒中に他の成分を均一に溶解乃至分散させることにより容易に得られる。

セラミックスの無電解めつき処理に際しては、浸漬法、刷毛塗り法、ディスペンサーによる滴下法、スクリーン印刷法、スプレー法、転写法等の

任意の方法により、セラミックス基材に本発明触媒組成物を塗布する。次いで、該セラミックス基材を180~1600℃程度の温度で空気中で5~60分間程度乾燥若しくは焼成することにより、有機パラジウム化合物及び/又は有機銀化合物並びに銅等の有機化合物が分解し、パラジウム及び/又は銀並びに銅等が微粒状の単体又は酸化物としてセラミックス基材の表面に点在することとなる。この際、有機溶剤及び高分子化合物(本願第二発明の場合)は蒸発又は熱分解して大気中に飛散し、無機粉末(本願第二発明の場合)は、セラミックス基材表面に残存する。尚、無機粉末を使用する場合には、無機粉末の軟化点(一般に500℃以上)の上下約80℃の範囲内で行ない、無機粉末をセラミックス基材に十分に融着させることが好ましい。次いで、加熱されたセラミックス基材が約50℃以下となつた後、これを無電解めつき液に浸漬することにより、めつき金属を析出さ

せる。セラミックス基材の成分、加熱温度、触媒金属付着量、めつき条件等の種々の要因により、無電解めつきの析出が不十分である場合には、約50℃以下となつたセラミックス基材を塩酸、硫酸、弗化水素酸等の鉛酸の希釈液に浸漬し、水洗した後、無電解めつき液に浸漬することにより、金属の析出を改善し得る。無電解めつき液としては、公知の銅めつき液及びニッケルめつき液が使用される。具体的には、銅めつき液としては、ホルムアルデヒド、ジメチルアミンポラン、ホウ水素化ナトリウム等の公知の還元剤を使用する無電解銅めつき液があり、例えば、商標名“T M P 化学銅#500”、“O P C - 700”、“O P C カッパー”、“カッパー L P”、“カッパー F L”の下に市販されている液(いずれも奥野製薬工業製)等が好適である。又、ニッケルめつき液としては、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンポラン等の公知の還元剤を使用する無電解ニッケ

ルめつき液があり、例えば、商標名“トップコロンN-47”、“トップコロンTR”、“トップニコロンBL-70X”、“TMP化学ニッケル”、“ナイクラッド740”、“ナイクラット741”の下に市販されている液（いずれも奥野製薬工業製）等が例示される。

尚、上記の如くして銅又はニッケルめつき皮膜を形成されたセラミック基材を、必要ならば、更に電解めつき及び／又は無電解めつき処理し、銅、ニッケル、錫、ハンド、銀、金等のめつき皮膜を複層状に形成させてもよい。

本発明触媒組成物により処理した後、無電解めつきに供されるセラミックス基材としては、特に制限はなく、酸化物、塗化物、炭化物、硼化物の単独及び混合物の焼結体が挙げられ、具体的には、アルミナ、ムライト、ジルコニア、ペリリア、フオルステライト、ステアタイト、フェライト等の酸化物系セラミックス：チタン酸バリウム、チタ

金属の析出性、密着性等の低下は全く認められない。

(2) 本発明組成物においては、浸透性に優れた有機溶剤中に他の成分が極めて良好に溶解乃至分散しているので、セラミックス基材表面の平滑な部分のみならず微細な凹凸や隙間にも有機溶剤とともに触媒金属化合物も均一に浸透する。従つて、無電解めつきに際し、この様な凹凸及び隙間にまでも金属が均一に析出するので、アンカー効果によるセラミックスー金属被膜間の密着力が強固となり、又一個の製品の異なる部位におけるめつき金属の析出不均一や量産される複数個の製品間におけるめつき金属の析出のバラツキも大巾に解消される。

(3) 本発明触媒組成物は、貯蔵安定性が優れているにもかかわらず、セラミックス基材に塗布後加熱する場合には、180～1800℃という広範囲の温度域で容易に分解して、金属パラジウム又

ン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコニア等のチタン酸化合物系セラミックス：塗化硼素、塗化硅素、塗化チタン等の塗化物系セラミックス：炭化硅素等の炭化物系セラミックス：硼化チタン等の硼化物系セラミックス等が例示される。

本発明組成物を使用してセラミックス基材に触媒金属を付与し、次いで所望のめつき皮膜を形成させる方法は、コンデンサーの電極、圧電セラミックスの電極及びセラミックスセンサーの電極の形成、セラミックス抵抗体及びセラミックス発熱体の製造、セラミックス及びホール基板上への導体回路形成などに極めて有用である。

発明の効果

(1) 本発明触媒組成物は、貯蔵安定性に極めて優れている。即ち、該組成物は、8ヶ月の保存後にも、その成分の分離や、沈降は実質上認められず、又セラミックス基材に付与した場合にも、めつき

は銀となり、優れた触媒効果を發揮する。

(4) 有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物と併用される銅等の有機金属化合物は、セラミックス基材上で加熱されて銅等の金属又は金属酸化物の微粒子となる。この金属粒子又は無電解めつき液中の還元剤の作用により金属酸化物から生成する金属粒子は、それ自体は実質的に触媒活性を有していないが、パラジウム及び／又は銀との共存下にこれ等触媒金属の触媒活性を大巾に向上させるという特異な効果を奏する。この様な特異な効果が奏される理由は、未だ十分に解明されるにはいたっていないが、以下の様なものであろうと推考されている。即ち、有機パラジウム化合物又は有機銀化合物を加熱すると、分解により金属微粒子と少量の金属酸化物微粒子とが生成し、後者が前者の触媒作用を阻害する。この触媒金属の酸化物は、酸又は無電解めつき液中に存在する還元剤と接触しても、容易に金属とはなり難い。しかる

に、有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物と銅等の有機金属化合物とを併用する場合には、パラジウム及び／又は銀の酸化物の生成が大巾に抑制され、パラジウム及び／又は銀の金属微粒子の触媒作用に対する阻害現象は大巾に低下する。

(5) パラジウム及び／又は銀の触媒活性が著るしく向上するので、高価な触媒金属化合物の使用量を最大50%程度まで減少させることができる。従つて、セラミックス製品の製造コストが低下する。

(6) チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛等の鉛含有セラミックスやビスマス含有セラミックスの如き從来無電解めつきの析出が困難であつたセラミックスに対しても、無電解めつきを極めて容易に析出させることが可能である。

(7) 従来セラミックス製品をめつき処理する場合には、セラミックス原料配合物を混合・粉碎し、成形及び仮焼成し、次いで本焼成した後、触媒金属化合物を含む組成物をコーティングし、200

～800℃程度で焼成し、無電解めつきを行なっている。この際、触媒組成物コーティング後の焼成温度を800℃程度までとしているのは、触媒金属の酸化を抑制し、もつて酸化物形成による無電解めつき時の触媒効果の低下を防止する為である。これに対し、有機パラジウム化合物及び／又は有機銀化合物と銅等の有機金属化合物とを併用する本発明触媒組成物を使用する場合には、銅等の併用金属の存在が触媒金属の酸化を良好に抑制するので、組成物コーティング後の焼成を1600℃程度までの高温で行なつても差支えない。従つて、セラミックスを成形及び仮焼成した後、直ちに触媒組成物をコーティングし、800～1600℃程度で焼成し、無電解めつきを行なうことが可能となるので、触媒組成物のコーティングに先立つ成形体の本焼成工程を省略することが可能となる。

(8) 本発明触媒組成物で使用する銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、亜鉛及び錫の少なくとも1種

の存在も、めつき皮膜金属とセラミックス基材との密着力を大きく向上させる。これは、銅等の金属がめつき皮膜金属とセラミックス基材との間に介在して化学的結合（金属結合）を形成させることにより、前述のアンカー効果による密着力を補強する為と推考される。

(9) セラミックス材料上に特定パターンの無電解めつき部を形成させる場合、セラミックス材料上のめつきを形成すべき個所にのみ予め触媒組成物をスクリーン印刷する。この際、触媒組成物の印刷精度がそのままパターンめつきの精度となることが多い。従つて、触媒組成物が微細なパターン部以外に拡がるのを防止する為に、高粘度の有機ビヒクルやガラスエナメル等の配合量を増加させて組成物のチキソトロピー性を向上させることができなわれている。この場合、印刷精度はたしかに向上するものの、組成物の粘度上界が著るしいので、印刷作業性の低下は避け難い。しかしに、本

発明組成物は、銅等の有機金属化合物を併有するので、組成物の粘度上昇が少ないにもかかわらず、チキソトロピー性が著るしく向上し、印刷精度と印刷作業性とを兼ね備えたものとなる。

実 施 例

以下実施例を示し、本発明の特徴とするところを更に一層明らかにする。尚、以下において、“部”及び“%”とあるのは夫々“重量部”及び“重量%”を示すものとする。

実施例 1

アセトン44.8部及び酢酸ブチル50部からなる混合溶媒に $(CH_3COO)_2Pd[(C_2H_5)_2NH]_2$ 0.25部及び酢酸ニッケル5部を溶解乃至分散させて本発明触媒組成物を得た。次いで、該組成物に9.6%アルミナセラミックス片（8×8×0.5mm³）100個を20℃で5分間浸漬した後、150℃で10分間加熱した。冷却後のアルミナセラミックス片を無電解ニッケルめつき液(A)内

で90℃で10分間めつき処理した。

第1表に無電解ニッケルめつき液(A)及び以下の各実施例及び比較例で使用するめつき液の組成を示し、第2表に各実施例及び比較例による触媒組成物の貯蔵安定性並びに得られる無電解めつきの特性を示す。

実施例2

トルエン96.6部に $(C_8H_5COO)_2Ag(C_6H_5N)$ 0.4部及び $(CH_3COO)_2Cu[(C_6H_5)_2NH]_2$ 8部を分散乃至溶解させた本発明触媒組成物に塗化ケイ素焼結体(20mm×20mm×10mm)を25℃で8分間浸漬した後、200℃で15分間加熱した。焼結体を冷却した後、無電解銅めつき液(B)中で55℃で20分間めつき処理した。

実施例3

エチルセルロース15部及びブチルカルビトールアセテート78.9部からなるヒヒクルに $(C_6H_5COO)_2Pd[(C_6H_5)_2N]_2$ 1部及びステア

印刷し、170℃で10分間乾燥した後、450℃で18分間焼成した。セラミック板を冷却した後、無電解銅めつき液(C)に浸漬し、87℃で20分間めつき処理した。

実施例5

ポリエチレングリコール95部に $(C_6H_{11}COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH]_2$ 2部、ステアリン酸亜鉛1部及び $(C_6H_5COO)_2Fe[(C_6H_5)_2N]$ 2部を溶解乃至分散して本発明触媒組成物を得た。次いで、フェライト焼結板(10mm×10mm×5mm)の中央部に設けられた凹部(縦4mm×横4mm×深さ2mm)にディスペンサーにより上記組成物2mgを滴下した後、該焼結板を400℃で8分間焼成した。焼結板を冷却した後、無電解ニッケルめつき液(D)中で85℃で14分間めつき処理した。

実施例6

パルサムオイル89部に

リン酸錫4部を溶解乃至分散させて本発明触媒組成物を得た。800メッシュクリーンを使用して96%アルミナセラミックス板(50mm×50mm×0.65mm)の片面に該組成物により巾150μm、長さ40mmの線を8本スクリーン印刷し、150℃で10分間乾燥した後、500℃で10分間焼成した。アルミナセラミックス板を冷却した後、無電解ニッケルめつき液(A)中で77℃で10分間めつき処理した。

実施例4

メチルメタクリレート10部、エチルセロソルブ89部及びアセト酢酸エチル40部からなるヒヒクルに $(CH_3COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH(C_6H_5)]_2$ 0.5部、 $(CH_3COO)_2Ag[(C_6H_5)_2NH]$ 0.5部、プロピオン酸銅5部及び酢酸鉄5部を溶解乃至分散させた。得られた組成物を200メッシュクリーンにより98%アルミナセラミックス板(50mm×50mm×0.65mm)の片面全面にスクリーン

印刷し、170℃で10分間乾燥した後、450℃で18分間焼成した。セラミック板を冷却した後、無電解銅めつき液(C)に浸漬し、87℃で20分間めつき処理した。

実施例7

ブチルセルロース11部、メチルエチルケトン22部及びパインオイル26部からなる混合溶媒に $(CH_3COO)_2Pd[(C_6H_5)_2N]_2$ 5部、 $(C_6H_{11}COO)_2Cu[(C_6H_5)_2N]_2$ 12部及びガラスエナメル(SiO₂50%、B₂O₃15%、PbO15%、Na₂O5%、Li₂O8%、ZrO₂4%、Al₂O₃8%、CaF₂4%及びTiO₂1%)20部を溶解乃至分散させて触媒組成物とした。チタン酸ジルコン酸鉛焼結板(20mm×10mm×0.8mm)の両面に250メッシュクリーンにより該

組成物を $18\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ にスクリーン印刷し、 150°C で5分間乾燥した後、 620°C で20分間焼成した。冷却後の焼結板を5容量%塩酸に 20°C で20秒間浸漬し、水洗した後、無電解ニッケルめつき液(E)に 90°C で6分間浸漬して、めつきを行なつた。

実施例8

A B S樹脂8部、アセトン18部、イソブロピルアルコール28部及びトルエン20部からなるヒヒクルニ $(\text{C}_8\text{H}_7\text{COO})\text{Ag}[(\text{C}_8\text{H}_7)_2\text{NH}]_2$ 7部、 $(\text{C}_8\text{H}_5\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ 2部、ギ酸銅2部、カプロン酸ニッケル5部、ステアリン酸アルミニウム7部及びガラスエナメル(SiO_2 58%、 PbF_2 14%、 BaO 18%、 Na_2O 4%、 Li_2O 8%、 BeO 2%、 Al_2O_3 5%、 SnO_2 8%及び TiO_2 8%)8部を溶解又は分散させた。得られた触媒組成物をソーダライムガラス板($50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 5\text{ mm}$)の全面にスプレー

して厚さ約 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ に塗布した後、 100°C で10分間乾燥し、次いで 560°C で12分間焼成した。該ガラス板を冷却した後、無電解めつき液(F)に 25°C で60分間浸漬してめつきした後、水洗し、無電解めつき液(G)中で 55°C で10分間めつきした。

実施例9

ニトロセルロース5部、モノエタノールアミン27部及びモノクロルベンゼン29部からなるヒヒクルニ $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ 10部、 $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{COO})\text{Ag}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ 10部、パルミチン酸亜鉛4部、 $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_7)]_2$ 8部及びステアリン酸銅7部を溶解乃至分散させて本発明触媒組成物を得た。 96% アルミナセラミックスの仮焼成板($100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)の片面に270メッシュスクリーンにより上記触媒組成物を巾 8 mm の直角に屈曲する線状パターン

(全長 170 mm)にスクリーン印刷し、 150°C で20分間乾燥した後、 1500°C で50分間焼成した。焼成体を冷却後、20容量%塩酸に 80°C で60秒間浸漬し、水洗し、次いで無電解ニッケルめつき液(H)に 65°C で20分間浸漬した。該焼成体を水洗し、次いで5容量%硫酸液に 20°C で80秒間浸漬した後、電気めつき液(I)に浸漬し、 20°C 、 1.5 A/dm^2 で80分間電気めつきした。

比較例1-A

塩化パラジウム0.2部、アセトン50部及び酢酸ブチル50部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例1と同様の処理を行なつた。

比較例1-B

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ 0.25部、アセトン50部及び酢酸ブチル50部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例1と同様の処理を行なつた。

比較例2-A

トルエン100部及び酢酸銀0.4部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例2と同様の処理を行なつた。

比較例2-B

トルエン100部及び $(\text{C}_8\text{H}_5\text{COO})\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ 0.4部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例2と同様の処理を行なつた。

比較例3-A

エチルセルロース15部及びブチルカルビトルアセテート85部からなるヒヒクルニパラジウム粉末0.5部を分散させた触媒組成物を使用する以外は、実施例3と同様の処理を行なつた。

比較例3-B

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2$ 1部、エチルセルロース15部及びブチルカルビトルアセテート80部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例3と同様の処理を行なつた。

比較例4-A

塩化パラジウム0.5部、塩化銀0.5部、メチルメタクリレート10部、エチルセロソルブ40部及びアセト酢酸エチル40部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例4と同様の処理を行なつた。

比較例4-B

$(CH_3COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH(C_2H_5)]_2$ 0.5部、 $(CH_3COO)Ag[(C_6H_5)_2NH]$ 0.5部、メチルメタクリレート10部、エチルセロソルブ40部及びアセト酢酸エチル40部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例4と同様の処理を行なつた。

比較例5-A

酢酸パラジウム2部、ステアリン酸亜鉛1部、 $(C_8H_7COO)_2Fe[(C_8H_5)_2N]_2$ 2部及びポリエチレングリコール95部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例5と同様の処理を行なつた。

比較例5-B

様にして処理を行なつた。

比較例7-B

実施例7の触媒組成物中の

$(CH_3COO)_2Pd[(C_8H_5)_2N]_2$ 5部に代えて塩化パラジウム5部を使用する触媒組成物を用いて、実施例7と同様の処理を行なつた。

比較例8-A

硝酸銀7部、酢酸パラジウム2部、ガラスエナメル8部、ABS樹脂8部、アセトン20部、イソプロピルアルコール25部及びトルエン80部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例8と同様の処理を行なつた。

比較例8-B

実施例8の触媒組成物からギ酸銅、カプロン酸ニッケル5部及びステアリン酸アルミニウム7部を除いた触媒組成物を使用して、実施例8と同様の処理を行なつた。

比較例9-A

$(C_6H_{11}COO)_2Pd[(C_8H_7)_2NH]_2$ 2部及びポリエチレングリコール95部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例5と同様の処理を行なつた。

比較例6-A

パラジウム粉末7部をパルサムオイル98部に分散した触媒組成物を使用する以外は、実施例6と同様の処理を行なつた。

比較例6-B

パルサムオイル90部と
 $(C_8H_5COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH]_2$ 10部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例6と同様の処理を行なつた。

比較例7-A

$(CH_3COO)_2Pd[(C_8H_5)_2N]_2$ 5部、ガラスエナメル20部、ブチルセルロース11部、メチルエチルケトン22部及びパインオイル26部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例7と同

様にして処理を行なつた。

実施例9の触媒組成物からパルミチン酸亜鉛4部、 $(C_7H_{16}COO)_2Sn(C_8H_5NHC_8H_7)_2$ 8部及びステアリン酸銅7部を除いた触媒組成物を使用して、実施例9と同様の処理を行なつた。

比較例9-B

$(C_7H_{16}COO)_2Pd[(C_6H_5)_2NH]_2$ 10部、 $(C_8H_{18}COO)Ag[(C_6H_5)_2NH]$ 10部、パルミチン酸亜鉛8部、 $(C_7H_{16}COO)_2Sn(C_8H_5NHC_8H_7)_2$ 15部、ステアリン酸銅20部、ニトロセルロース5部、モノエタノールアミン20部及びモノクロルベンゼン17部からなる触媒組成物を使用する以外は、実施例9と同様の処理を行なつた。

第1表

めつき液組成	調製方法
A. 硫酸ニッケル 20g クエン酸 80g リンゴ酸 80g 次亜リン酸ナトリウム 15g 酢酸鉛 1mg	各原料を60℃の温水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 6.0に調整した後、全液量を1lとする。
B. 硫酸銅 10g EDTA 25g 85%ホルムアルデヒド 15g シアン化ナトリウム 1mg チオ尿素 0.8mg	各原料を水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 12.8に調整した後、全液量を1lとする。
C. 硫酸銅 15g 酒石酸カリソーダ 15g EDTA 15g 85%ホルムアルデヒド 20g 黄血塩 70mg	各原料を水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 12.7に調整した後、全液量を1lとする。

第1表(続き)

めつき液組成	調製方法
D. 塩化ニッケル 25g コハク酸 20g グリコール酸 20g グリシン 10g 次亜リン酸ナトリウム 20g 硝酸鉛 2mg	各原料を60℃の温水600mlに入れて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 5.5に調整した後、全液量を1lとする。
E. 塩化ニッケル 80g クエン酸 40g 塩化アンモニウム 10g 次亜リン酸ナトリウム 85g チオ硫酸ナトリウム 8mg	各原料を60℃の温水600mlに加えて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 6.8に調整した後、全液量を1lとする。
F. 硫酸銅 12g 酒石酸カリソーダ 25g 85%ホルムアルデヒド 80g ジエチルチオ尿素 0.5mg 2-メルカプトベンゾチアゾール 0.5mg	各原料を水600mlに加えて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 18.0に調整した後、全液量を1lとする。

第1表(続き)

めつき液組成	調製方法
G. 硫酸第1スズ 15g 硫酸 12g グリコール酸 10g ジフェニルチオ尿素 2g	各原料を水に加えて混合・溶解して全液量を1lとする。
H. 酢酸ニッケル 80g クエン酸 10g プロピオン酸 10g トリエタノールアミン 10g ジメチルアミンボラン 7g 酢酸鉛 2.5mg	各原料を水600mlに加えて混合・溶解した液に水酸化ナトリウムを加えてpH 6.5に調整した後、全液量を1lとする。
I. 硫酸銅 100g/l 硫酸 200g/l 塩化ナトリウム 1000g/l 光沢剤 8mg/l (商標"ルチナ81" 奥野製薬工業製)	—

第2表

めつき液組成 (1)	めつきの強がり (2)	密着力 (3)	3ヶ月保存後の状態 (4)					
			1mm以内	0.6~1.2mm	0.3~1.5mm	0.8~1.2mm	1.8~2.0mm	変化なし
実験例 1	100%析出	—	—	—	—	—	—	—
2	100%析出	—	—	—	—	—	—	—
3	100%析出	折出	1.0~2.0mm	1.8~2.0	変化なし	—	—	—
4	100%析出	—	—	—	—	—	—	—
5	100%析出	0.2mm以内	1mm以内	0.6~1.2mm	0.5~1.8mm	0.7~1.5mm	変化なし	—
6	100%析出	0.1mm以内	0.2mm以内	0.6~1.2mm	0.5~1.8mm	0.7~1.5mm	変化なし	—
7	100%析出	0.1mm以内	0.1mm以内	0.1mm以内	0.1mm以内	0.1mm以内	—	—
8	100%析出	—	—	—	—	—	—	—
9	100%析出	20mm以内	1.5~2.0mm	1.5~2.0mm	1.5~2.0mm	1.5~2.0mm	変化なし	—

第2表(焼き)

	めつき折出	めつきの拡がり ⁽¹⁾	密着力 ⁽²⁾ /mm ²	8ヶ月保存後の状態 ⁽³⁾
比較例 1-A	50/100%折出	-	0.5 ~ 1.0	塩化ペラジウムが沈殿
1-B	100/100%折出	-	0.2 ~ 0.5	変化なし
2-A	80%折出	-	0.4 ~ 0.8	変化なし
2-B	80%折出	-	0.5 ~ 1.0	変化なし
3-A	100%折出	80~80 μm	0.2 ~ 1.2	ペラジウムが沈殿
3-B	60%折出	20~40 μm	0.8 ~ 1.2	変化なし
4-A	80%折出	-	0.5以下	塩化ペラジウム、塩化銀が沈殿
4-B	40%折出	-	0.5以下	変化なし
5-A	100%折出	1mm以内	0.4以下	大きな固まりとなり、沈殿

第2表(焼き)

	めつき折出	めつきの拡がり ⁽¹⁾	密着力 ⁽²⁾ /mm ²	8ヶ月保存後の状態 ⁽³⁾
比較例 5-B	70%折出	1mm以内	0.6以下	微粉末で分散
6-A	100%折出	1~2mm	0.5以下	ペラジウムが沈殿
6-B	100%折出	1~2mm	0.4 ~ 1.0	変化なし
7-A	50%折出	0.1mm以内	0.8 ~ 0.8	変化なし
7-B	100%折出	0.1mm以内	0.3 ~ 1.0	塩化ペラジウムが沈殿
8-A	10%折出	-	-	硝酸銀が沈殿
8-B	80%折出	-	0.3以下	変化なし
9-A	10%以下折出	-	-	変化なし
9-B	100%折出	50~70μm	0.5以下	変化なし

注: (1)

$$\text{めつきの拡がり} = \frac{(\text{めつき後の線幅}) - (\text{スクリーンのバターン幅})}{2}$$

- (2) めつきされた材料に錫引き鋼線をハンダ付け
した後、直角方向に引張った時の値を示す。

n = 5

- (3) 組成物を調製後、密閉容器に入れ、20 ~
25℃で保存した。

(以上)

代理人弁理士三枝英二

